

水熱処理および衝撃圧縮におけるフラーレンの反応性に関する研究

著者	工藤 寿治
号	2767
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/8040

	くどう	としじ
氏 名	工藤	寿治
授 与 学 位	博士 (工学)	
学 位 授 与 年 月 日	平成14年3月25日	
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項	
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 地球工学専攻	
学 位 論 文 題 目	水熱処理および衝撃圧縮におけるフラーレンの反応性に関する研究	
指 導 教 官	東北大学教授 田路 和幸	
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 山崎 伸道 東北大学教授 畠山 力三 東北大学教授 粕谷 厚生 東北大学助教授 バラチャンドラン ジャヤデワン	

論文内容要旨

第一章 緒論

フラーレンは初めての安定なクラスターであり、その特異的な構造・物性を用いたクラスター素材としての応用研究が盛んに行われている。また、フラーレンを誘導体化することによってその応用範囲を広げることが可能であり、医学的・生物学的応用も検討されているため、フラーレンの反応性に関する研究は今後より重要性を増すものと考えられる。また、これまでにない新しいフラーレン誘導体を合成できれば、その応用範囲をさらに拡大することが可能である。

フラーレンを誘導体化する方法として本研究室では水熱処理の開発を行い、フラーレン二量体酸化物の合成に成功している。これに関して求核付加反応によって反応が開始される反応メカニズムは既に提案されているが、合成効率等に関する詳細な情報は不足しており、工学的利用や方法論としての確立・完成をめざすためには、フラーレンの反応性自体に着目したより詳細な知見を得ることが重要であると考えられる。また、新しい概念による合成法を用いることによって、これまでにない新しいフラーレン誘導体が合成されることが期待されるため、本研究では衝撃圧縮を用いることを考案している。

本研究は新規フラーレン合成によってフラーレンの材料としての応用の可能性を広げることが究極的な目的としながらも、フラーレン誘導体合成法としての水熱処理および衝撃圧縮といった方法自体に着目し、それらにおけるフラーレンの反応性を明らかにしようとするものである。合成過程におけるフラーレンの状態や反応について理解し得られる知見は、今後の水熱処理/衝撃圧縮を用いた新規フラーレンの合成や合成効率・選択性の向上に関する研究において有益な情報として活用され得るものになると考えられる。

第二章 水熱処理を用いたフラーレン二量体酸化物合成におけるフラーレンの反応性

フラーレン二量体酸化物は、その単量体とは全く異なる光物性を持ち、また加熱することによって従来は存在し得ないと考えられていた奇数次フラーレンに変化する事が知られている興味深い物質である。

本章では本研究室で開発されたフラーレン二量体酸化物合成法である水熱処理と、フラーレン二量体酸化物の合成法として広く一般的に用いられている加熱処理とを比較することによって水熱処理に関する詳細な知見を得るための研究を行っている。その結果、加熱処理と比較して水熱処理は

- ・ C_{60} 二量体酸化物、 $C_{120}O$ ($C_{60}-O-C_{60}$) の収率が低い
- ・ 未反応の $C_{60}O$ が検出される
- ・ $C_{180}O_2$ ($C_{60}-O-C_{60}-O-C_{60}$) が合成されない
- ・ 不溶化する成分 (ポリマー種) が少ない

- ・従来とは異なる原料調製法との組み合わせによって $C_{120}O$ の収率が下がる
- ・高次フラレン二量体酸化物の合成が可能である ($C_{140}O(C_{70}-O-C_{70})$ および $C_{152}O(C_{76}-O-C_{76})$)

といった特徴が挙げられる。これらの特徴に対して、 $C_{120}O$ の原料である $C_{60}/C_{60}O$ 混合粉体を2種類の方法で調製し、それらの違いに着目した解釈を試みた。赤外吸光スペクトル、X線回折、走査型電子顕微鏡、比表面積測定、粒度分布測定の実験結果から、これら2種類の混合粉体の違いは、その粒子形状およびサイズのみであることが考えられた。この実験結果と加熱処理および水熱処理におけるフラレン二量体酸化物の生成メカニズムとを合わせることで、水熱処理では粒子表面において水溶液と接触している部分のみで2次的に反応が進むこと、加熱処理では粒子内部で3次的に反応が進むが、表面付近では反応が進まないことが考えられた。上記の水熱処理における特徴は全てこれによって説明が可能である。また、高次フラレン二量体酸化物の合成に関して、水熱処理を用いた場合にのみ $C_{152}O$ の合成が可能であったことから、熱エネルギーのみを用いてフラレン酸化物の C-O 結合を開裂させる加熱処理よりも、求核付加反応によって C-O 結合を切断する水熱処理の方が、反応条件として穏やかであり高次フラレン二量体酸化物の合成に適していることが考えられる。

本研究によって得られた水熱処理に関する知見を応用することによって合成効率の向上および特定の物質の選択的合成が達成されると期待される。また、水熱処理の高次フラレン二量体酸化物合成に対する有効性を示したが、二量体酸化物のみならず、今後より盛んになっていくと考えられる様々な高次フラレン誘導体の研究に対しても水熱処理が有効である可能性が期待される。本研究で得られた知見は、水熱処理の低い合成効率改善が可能であり、またフラレンの反応場として現在よりも幅広い分野で用いられ得る可能性を示すものであるため、工学的応用や水溶化フラレンを含む新規フラレンの合成など、水熱処理を用いた研究のさらなる発展に寄与するものであると考える。

第三章 水熱処理を用いて合成された $C_{140}O$ の単離とキャラクタリゼーション

高次フラレン二量体酸化物はこれまでのフラレン二量体酸化物とは異なり、その構造に C_{60} を含まない新しいフラレンである。完全な対称性を持つといわれる C_{60} を含まないことで、その物性はこれまでとは全く異なることが予想されるため、より詳細な調査を行う必要がある。本章では第二章で合成された二種類の高次フラレン二量体酸化物のうち、 C_{70} 二量体酸化物である $C_{140}O$ について高速液体クロマトグラフィーを用いた分離を繰り返すことで3種類の構造異性体の単離に成功し、それぞれについて分析を行っている。赤外吸光スペクトルを初めとする各種物性測定の結果、本研究で合成・単離された $C_{140}O$ は従来の $C_{120}O$ や $C_{130}O$ といったフラレン二量体酸化物と同様のフラン架橋された構造(図1)を持ち、また C_{70} と $C_{140}O$ の性質における関係は C_{60} と $C_{120}O$ の間の関係と類似している事がわかった。既に $C_{140}O$ の構造異性体には七種類が存在し得るとする理論的予測が報告されているため、 ^{13}C -NMR を用いた構造の同定を試みたが構造を1つに決めることが不可能であった。そこで $C_{140}O$ の原料である $C_{70}O$ の水熱処理における反応性を考慮した半経験分子軌道法による電荷分布計算を用い、水熱処理における開始反応である求核付加反応における求核物質の一般的振る舞いと併せて議論することによって、構造を最終的に1つにまで絞って推定することに成功している。

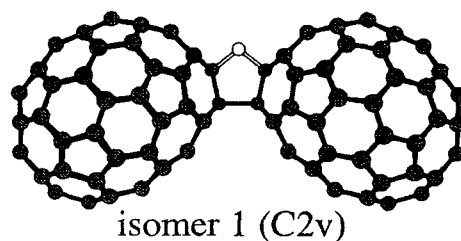


図1 $C_{140}O$ isomer1 の構造

本研究で水熱処理におけるフラレンの反応性を考慮することによってフラレン二量体酸化物の構造についても検討が可能であることを示したが、それによって反応性を考慮することの重要性を提示できたのではないかと考える。本研究では C_{70} 二量体酸化物に対して検討を行ったが、それ以上の高次フラレン二量体酸化物や、同じく水熱処理によって合成される水溶化フラレンについても反応性を考慮することによる研究の進展が期待される。

第四章 衝撃圧縮を用いたリチウム水素付加C₆₀の合成

本章では、水熱処理や他の一般的な合成法とは対照的な反応条件を達成する方法として衝撃圧縮の使用を試みている。50GPaを超える衝撃圧縮はこれまでもフラーレンからのダイヤモンド合成といった無機反応に使用されてきた手法であるが、本研究では50GPaよりも低い圧力を使用することによって新しいフラーレンの合成を試みている。衝撃圧縮の試料にリチウムドープフラーレンを用いた結果、新しいフラーレン誘導体であるリチウム水素付加フラーレンの合成に成功し、衝撃圧縮がフラーレンの反応場として有効であることを示している。未反応のまま残存しているC₆₀に対するリチウム水素付加フラーレンの相対収率は30GPaで最も高い値を得たが、絶対収率では20GPa程度で最も高くなると考えられる。高速液体クロマトグラフィーを用いて単離を行ったリチウム水素付加フラーレンは、質量分析からC₆₀Li₂H₄の組成を持つことが考えられた。また、¹H-NMRスペクトルから構造の推定を行った。その構造は水素、リチウム、水素が2原子ずつC₆₀ケージから見て90°おきに付加している(図2)というものであり、一般的に予想される構造とは異なるものであるが、アルカリ金属ドープフラーレン結晶の構造から検討を行い、妥当なものであることを示している。また、衝撃圧縮によってリチウム原子がフラーレンケージに内包される可能性も考えられたが、質量分析や赤外吸光スペクトルからリチウム原子は内包されていないという結論に達している。

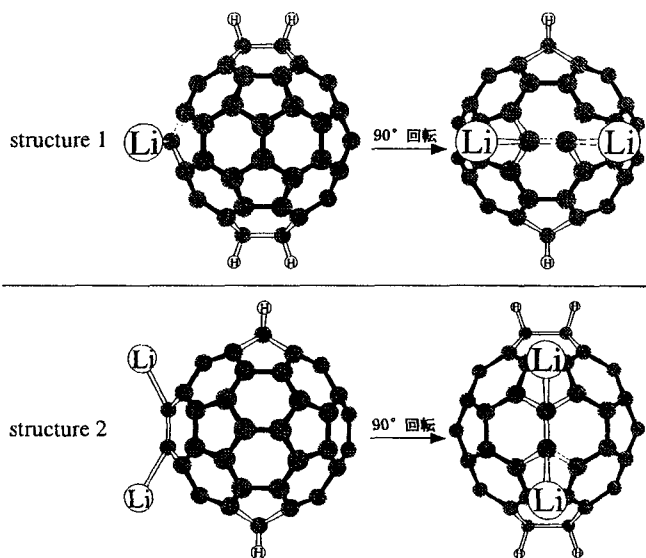


図2 ¹H-NMRから推定されるC₆₀Li₂H₄の構造

本研究で新規フラーレン合成法の新しい方法論として衝撃圧縮が有効であることが示されたが、本研究で用いたリチウム以外の他の元素でも同様のフラーレン誘導体を合成できる可能性も考えられる。さらに、本研究では衝撃圧縮を用いた実験に相応しい試料として金属ドープフラーレンの使用を考案したが、それ以外にも固体状態でかつフラーレンと反応物が分子レベルで混合した物質は存在し得る。その物質に衝撃圧縮を加えることによって本研究とはまた全く別の新規フラーレンが合成されると期待され、新しい方法論として衝撃圧縮を用いた新しいフラーレン化学が発展することが期待される。

第五章 結論

本研究は新規フラーレンの合成を目的としながらも、その合成法自体に着目することで行われた。本研究によって得られた知見が今後の水熱処理/衝撃圧縮を用いた新規フラーレンの合成やその合成効率・選択性の向上に関する研究において有益な情報として活用され、もしくは研究を進める上での指針とされることが期待される。

論文審査結果の要旨

フラーレンの工業ベースでの販売が開始されるようになり、フラーレン誘導体を基本とした応用研究が、盛んに行なわれている。その中で、フラーレンを炭素クラスターという枠組みを超えた広い範囲での応用を可能になるためには、フラーレンの反応性に関する研究の重要性が指摘されている。このような背景から、本論文は、水熱処理法によるフラーレン二量体酸化物の合成反応を取り上げ、フラーレンの反応性を詳細に検討した。さらに、極限条件の反応場である衝撃圧縮法を用いて金属原子を付加もしくは内包した新規フラーレン誘導体の合成を試み、超高压条件下での反応性についても明らかにしようとしているものであり、全編五章より構成される。

第一章は緒論である。

第二章はフラーレン二量体酸化物の合成に用いられる水熱処理におけるフラーレンの反応性について検討している。フラーレン二量体酸化物の合成には単量体/単量体酸化物混合粉体が用いられるが、水熱処理においては粉体粒子表面のみで反応が進むことを推定しており、その知見をもって比較的低い収率、三量体が合成されない選択的合成等といった水熱処理の特徴について解釈を行っている。また、水熱処理を用いることでC1400、C1520といった高次フラーレンのみから構成されるフラーレン二量体酸化物の合成にはじめて成功しており、高次フラーレン誘導体の合成に対する水熱処理の有効性を述べている。

第三章は第二章で合成された高次フラーレン二量体酸化物のうち、C1400について高速液体クロマトグラフィーを用いることによって三種類の構造異性体の単離に成功し、それぞれについてキャラクタリゼーションを行っている。また、単離された各構造異性体の分子構造について、赤外スペクトル、核磁気共鳴などの機器分析では十分な情報が得られないため、C1400の原料であるC700の水熱処理における反応性を考慮した分子軌道計算を行うことによって議論を試み、それぞれの構造を最終的に一つにまで絞って推定する事に成功している。

第四章は、初めにリチウムドーブC60を合成し、それに衝撃圧縮を加えることで数種類のリチウム水素付加C60の合成に成功しており、衝撃圧縮がフラーレン誘導体の反応場として有効である事を指摘している。数種類のリチウム水素付加C60の中で最も高効率で合成されているものを高速液体クロマトグラフィーにより単離し、質量分析からその化学組成を求めている。また、プロトン核磁気共鳴の測定結果から構造を推定し、さらにリチウムドーブC60の結晶構造を考慮することで推定された構造の妥当性を示している。

第五章は結論である。

以上、要するに本論文は水熱処理を用いた高次フラーレン二量体酸化物の合成ならびに衝撃圧縮を用いたリチウム水素付加C60の合成を確立し、さらに水熱処理および衝撃圧縮におけるフラーレンの反応性に関する知見を獲得しているものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。